

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЫХОДА ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ И КОКСА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА СЫРЬЯ

Аркенова С.Б.¹, Назарова Г.Ю.¹, Орешина А.А.¹, Калиев Т.А.^{1,2}

Научный руководитель - профессор Е.Н. Ивашкина¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», г. Павлодар, Казахстан

Каталитический крекинг считается одним из основных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности для производства высококачественных компонентов моторных топлив и жирного газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями. В настоящее время в каталитический крекинг вовлечено различное сырье (вакуумный и атмосферный газойли, тяжелые остатки вторичных процессов очистки, и т. д.), в зависимости от типа которого, существенно различаются технологии и катализаторы процесса. Переработка тяжелого сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов, смол и тяжелых металлов, приводит к увеличению количества кокса, образующегося на поверхности катализатора, тем самым оказывая влияние на тепловой баланс системы «лифт-реактор-регенератор» и, как следствие, к образованию низкого выхода бензиновой фракции и газа. Таким образом, для адекватного описания процесса математические модели должны учитывать постоянно изменяющийся групповой состав перерабатываемого сырья [1]. В то же время создание адекватной модели каталитического крекинга усложняется трудностью идентификации групп углеводородов и отсутствием проведения анализов по определению группового состава сырья в заводских лабораториях. Таким образом, разработка методики по связи таких параметров как регулярные показатели (фракционный состав, плотность, вязкость) с компонентным составом сырья актуальна.

Целью данной работы является разработка алгоритма для расчета группового состава вакуумного газойля на основании его физических свойств и исследование влияния группового состава сырья на выход целевых продуктов и кокса в технологии каталитического крекинга с применением математической модели процесса.

В результате проведенных численных и экспериментальных исследований была разработана методика расчета группового состава вакуумного газойля на основании взаимосвязи физических показателей нефтепродукта [2]. Погрешность расчетов не превышает 3 %. Используемые в расчете эмпирические формулы определения молекулярной массы и показателя преломления при этом учитывают степень парафинистости фракции [3]:

$$MM = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)T_{ср.м.} + (0,0003K - 0,00245)T_{ср.м.}^2$$

$$n_D^{20} = 2,1500 - 10^{(lgMM - 1,9939436 - 0,0019764 \cdot T_{ср.м.})},$$

где MM – молекулярная масса фракции, г/моль, n_D^{20} – показатель преломления фракции при 20 °С, $T_{ср.м.}$ – средняя молярная температура кипения, °С; K – характеристический фактор:

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{T_{ср.м.}}}{\rho},$$

где $T_{ср.м.}$ – средняя молярная температура кипения, °К; ρ – плотность фракции при 15 °С, г/см³.

В основу разработанной методики легла система из трех уравнений:

$$\begin{cases} x_p + x_N + x_{A+R} = 1 \\ 1,048 \cdot x_p + 1,03 \cdot x_N + 1,07 \cdot x_{A+R} = Ri \\ 0,74 \cdot x_p + 0,89 \cdot x_N + 0,95 \cdot x_{A+R} = VGC \end{cases}$$

Первое уравнение является мольным балансом группового состава вакуумного газойля, второе и третье уравнение – законом аддитивности для интерцепта рефракции (Ri) и вязкостно-весовой константы (VGC). Определять групповой состав тяжелых нефтяных фракций на основании вязкостно-весовой константы и интерцепта рефракции, было предложено авторами в [4]. Значения среднего интерцепта рефракции парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов составили 1,048, 1,03, 1,07, а их значения средней вязкостно-весовой константы составили 0,74, 0,89, 0,95 соответственно.

Система уравнений решается методом Крамера относительно x_p , x_N и x_{A+R} и были получены следующие выражения для расчета мольной концентрации углеводородных групп:

$$\begin{cases} x_p = -3,70056 + 8,474576 \cdot Ri - 5,6497 \cdot VGC \\ x_N = 28,7853 - 29,6610 \cdot Ri + 3,1073 \cdot VGC \\ x_{A+R} = -24,0847 + 21,1864 \cdot Ri + 2,54237 \cdot VGC \end{cases}$$

Заключительным этапом расчета группового состава является пересчет мольной долевой концентрации групп углеводородов в массовый процент, зная их среднюю молекулярную массу.

Модуль расчета группового состава запрограммирован в кинетическую модель каталитического крекинга, что позволит спрогнозировать выход и качество продуктов крекинга, в том числе массу кокса, образующегося на поверхности катализатора при изменении состава перерабатываемого сырья. Программная реализация выполнена на языке Python (рисунок 1).

СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

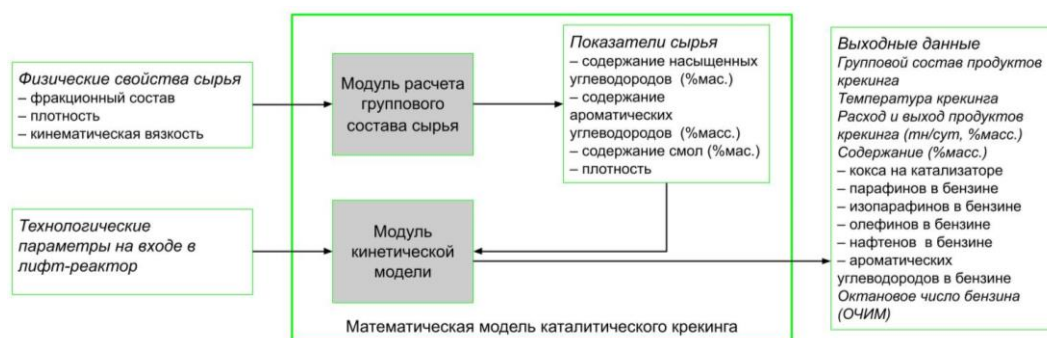


Рис. 1 Схема расчета выхода продуктов и кокса в процессе каталитического крекинга при изменении состава сырья

С применением разработанной кинетической модели, основанной на групповом подходе, были проведены исследования четырех образцов сырья каталитического крекинга (таблица 1).

Таблица 1

Рассчитанные значения массовых концентраций насыщенных, ароматических углеводородов и смол

Группа углеводородов	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3	Сырье 4
Насыщенные углеводороды, % мас	75,4	64,0	55,5	50,1
Ароматические углеводороды, % мас	22,5	33,3	41,3	46,0
Смолы, % мас	2,1	2,7	3,2	3,9

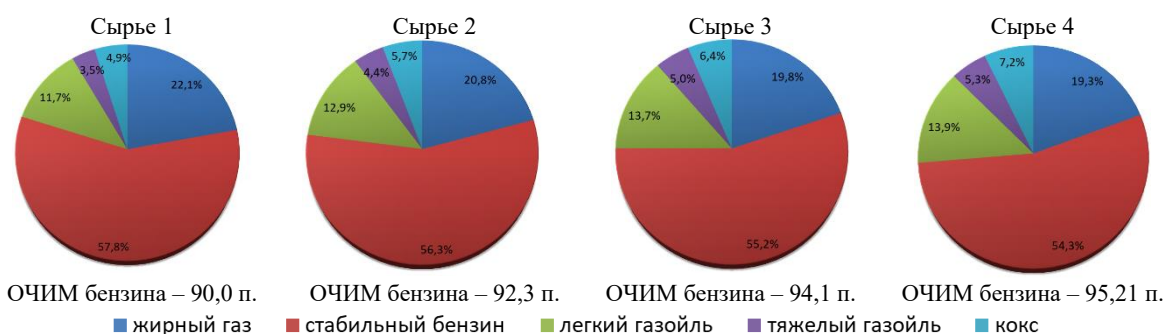


Рис. 2 Выход продуктов и кокса в зависимости от состава сырья каталитического крекинга

В соответствии с рисунком 2, с увеличением концентрации парафиновых и нафтеновых углеводородов в сырье с 50,1 по 75,4 % мас. увеличивается выход бензина с 54,3 по 57,8 % мас. и газообразных продуктов с 19,3 по 22,1 % мас. Высокое содержание ароматических углеводородов (46 % мас.) и смол (3,9 % мас.) в сырье 4 способствует высокой скорости реакции коксообразования до 7,2 % мас., что приводит к снижению активности катализатора и степени конверсии сырья и увеличению выработки тяжелых продуктов: легкого (13,9 % мас.) и тяжелого (5,3 % мас.) газойлей. Вместе с тем, высокое содержание ароматических углеводородов способствует высокому октановому числу бензина крекинга.

Разработка и применение методики расчета группового состава в комплексе с кинетической моделью процесса обеспечивает чувствительность модели к составу сырья при прогнозировании эффективных режимов работы реакторно-регенераторного блока без необходимости проведения длительных экспериментов, что позволяет гибко реагировать на изменения состава сырья и потребности рынка в нефтепродуктах.

Литература

- Доронин В.П., Липин П.В., Сорокина Т.П. Влияние условий проведения процесса на состав продуктов при традиционном и глубоком каталитическом крекинге нефтяных фракций // Катализ в промышленности. – 2012. – №1. – С. 27–32.
- Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдооживленном слое катализатора. Справочник по эксплуатации, проектированию и оптимизации установок ККФ: пер. с англ. яз. 3-го изд; под ред. О.Ф. Глаголева. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 384 с.
- Моисеев А. В. Расчетные методы определения физико-химических свойств углеводородных систем, нефтей и нефтепродуктов: Примеры и задачи: учеб. пособие / А. В. Моисеев. – Комсомольск-на-Амуре: ГОУВПО «КНАГТУ», 2010. – 179 с.
- Riazi M. R., Daubert T. E. Prediction of the Composition of Petroleum Fractions // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1980. – Vol. 19. – P. 289–294.